

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-082580

(43)Date of publication of application : 28.03.1997

(51)Int.Cl.

H01G 9/035
C08L 67/00
C08L 71/00
C08L 77/00

(21)Application number : 07-241555

(71)Applicant : NIPPON CHEMICON CORP

(22)Date of filing : 20.09.1995

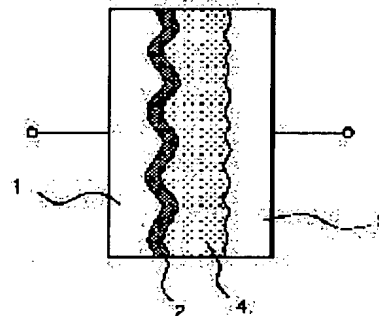
(72)Inventor : ITO TAKAHITO
KURAMOUCHI HIROSHI

(54) ALUMINUM ELECTROLYTIC CAPACITOR AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an aluminum electrolytic capacitor which is small-sized and little in performance deterioration covering long period.

SOLUTION: This is an aluminum electrolytic capacitor where a gel-shaped electrolytic layer 4 is made between an anode foil 1 having a dielectric oxide film 2 and a cathode foil 3, and the gel-form electrolyte has (a) a thermoplastic elastomer being selected from among polyamide.polyether block copolymer and polyester.polyester block copolymer, (b) polar organic solvent, and (c) a solute.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-82580

(43) 公開日 平成9年(1997)3月28日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 G 9/035			H 0 1 G 9/02	3 1 1
C 0 8 L 67/00	L P L		C 0 8 L 67/00	L P L
	L P Z		71/00	L P Z
77/00	L Q X		77/00	L Q X

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-241555

(22) 出願日 平成7年(1995)9月20日

(71) 出願人 000228578

日本ケミコン株式会社

東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1

(72) 発明者 伊藤 隆人

東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1

日本ケミコン株式会社内

(72) 発明者 倉持 浩

埼玉県浦和市別所7-18-6 株式会社ボ

リテック・デザイン内

(74) 代理人 弁理士 本多 小平 (外3名)

(54) 【発明の名称】 アルミニウム電解コンデンサおよびその製造方法

(57) 【要約】

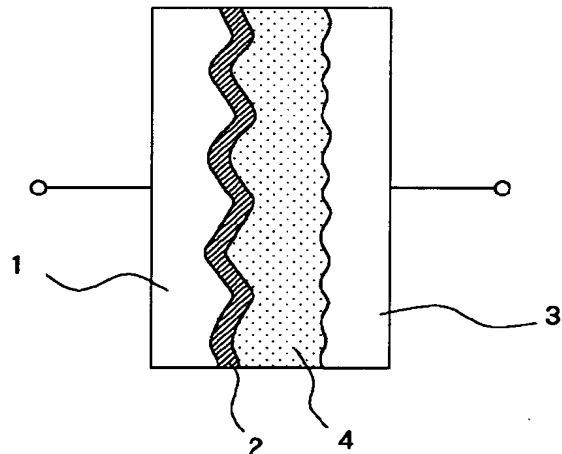
【課題】 小型でかつ長期間にわたる性能劣化の少ないアルミニウム電解コンデンサを提供する。

【解決手段】 誘電体酸化皮膜2を有する陽極箔1と陰極箔3との間にゲル状電解質層4が形成されたアルミニウム電解コンデンサであって、ゲル状電解質が、下記の(a)、(b)および(c)を含有することを特徴とするアルミニウム電解コンデンサ。

(a) ポリアミド・ポリエーテルブロックコポリマーおよびポリエステル・ポリエーテルブロックコポリマーから選ばれる熱可塑性エラストマー

(b) 極性有機溶媒

(c) 溶質



【特許請求の範囲】

【請求項1】 誘電体酸化皮膜を有する陽極箔と陰極箔との間にゲル状電解質層が形成されたアルミニウム電解コンデンサであって、ゲル状電解質が、下記の(a)、(b)および(c)を含有することを特徴とするアルミニウム電解コンデンサ。

(a) ポリアミド・ポリエーテルブロックコポリマーおよびポリエステル・ポリエーテルブロックコポリマーから選ばれる熱可塑性エラストマー

(b) 極性有機溶媒

(c) 溶質

【請求項2】 誘電体酸化皮膜が形成された陽極箔と陰極箔の表面に、(a) ポリアミド・ポリエーテルブロックコポリマーおよびポリエステル・ポリエーテルブロックコポリマーから選ばれる熱可塑性エラストマー、

(b) 極性有機溶媒および(c) 溶質を含有するゲル状電解質を熱溶解させてゲル状電解質層を形成し、陽極箔および陰極箔にリード線を接続し、両極箔を重ね合わせて巻回することを特徴とするアルミニウム電解コンデンサの製造方法。

【請求項3】 ゲル状電解質層を形成した陽極箔と陰極箔の巻き始めおよび巻き終わり、並びにリード線接続部にセパレータを配したことを特徴とする請求項1記載のアルミニウム電解コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ゲル状電解質を用いたアルミニウム電解コンデンサおよびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来のアルミニウム電解コンデンサは、エッチング処理をして表面積を拡大し、誘電体(Al_2O_3)層を形成したアルミニウム箔を陽極とし、エッチング処理を施したアルミニウム箔を陰極とし、この両極が短絡するのを防ぐために電解液を含浸させた電解紙(セパレート紙)を両極間に配置した構造となっている。通常電解液は、エチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類を主溶媒とし、ホウ酸アンモニウム、有機酸アンモニウム等の溶質を溶解したものである。電解液を含浸させる電解紙は、陽極箔と陰極箔が短絡するのを防止し、併せてこの電解液を保持するものがあり、マニラ紙等の薄く低密度の紙が用いられている。

【0003】アルミニウム電解コンデンサ素子は、リード線を接合した陽極箔と陰極箔を電解紙を介して重ね合わせ、巻回して形成した後、電解紙に電解液を含浸させて製造している。

【0004】このような従来のアルミニウム電解コンデンサにおいては、電解液が液状であるためインピーダンス特性に劣り、また液状電解液が飛散、蒸発または水結すると正常に作動しなくなってしまう。電解液の蒸発や

飛散を防ぐために、アルミニウム外装ケースにコンデンサ素子を入れ封口材で封止する必要があったが、封止によっても完全に電解液の蒸発を防ぐことはできなかった。

【0005】また従来のアルミニウム電解コンデンサは、短絡防止の電解紙を両極間に配置しているので、薄い電解紙を用いれば、両極間の距離が短くなり、アルミニウム電解コンデンサ素子の外径を小さくできコンデンサ素子を小型化できる。しかしながら、電解紙の厚さを薄くしすぎると、両極が短絡してしまう。また電解紙の密度を上げて、強度を確保しようとする、電解液を十分に含浸することができず、求める特性を有するアルミニウム電解コンデンサを得ることができない。現状では、電解紙としてどのような材質のものを用いても、 $40\mu m$ 以下の電解紙を使用することは困難である。従って、電解紙を用いるアルミニウム電解コンデンサの小型化には限界があった。

【0006】このようなアルミニウム電解コンデンサの欠点を改良することを目的として、電解紙を介さずに、陽極箔と陰極箔の間に、直接ヒドロキシ・エチルセルローズまたはヒドロキシ・プロピルセルローズを含有するゲル状ペースト層を形成したアルミニウム電解コンデンサ(特開昭59-145517号)が提案されている。

【0007】しかしながら、特開昭59-145517号等の各種のゲル化剤を用いたアルミニウム電解コンデンサでは、電極箔の表面に、すでにゲル化した電解質を一定の厚みで均一に付着させることは困難であり、またエッチング処理した電極箔表面には、エッチングビットと呼ばれる微細な孔が形成されているため、このエッチングビット内にまで十分に電解質を密着させることができない。そのため、所望の静電容量等の電気的特性を得るためには、電解質が電極箔に密着していない分、余計に電極箔を用いる必要があり、結果として小型化を阻害することになる。

【0008】またこのような電極箔を巻回することは、厚みが均一でないことと相まって実現性に乏しく、両極の電極間距離の不安定性は、損失角の正接等電気的特性にも悪影響を及ぼす。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、小型でかつ長期間にわたる性能劣化の少ないアルミニウム電解コンデンサおよびその製造方法を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、電解液のゲル化剤として特定構造の熱可塑性エラストマーを用いればよいことを見だし、本発明を完成するに至った。

【0011】すなわち本発明は、誘電体酸化皮膜を有す

る陽極箔と陰極箔との間にゲル状電解質層が形成されたアルミニウム電解コンデンサであって、ゲル状電解質が、下記の(a)、(b)および(c)を含有することを特徴とするアルミニウム電解コンデンサ。

【0012】(a) ポリアミド・ポリエーテルブロックコポリマーおよびポリエステル・ポリエーテルブロックコポリマーから選ばれる熱可塑性エラストマー

(b) 極性有機溶媒

(c) 溶質

および誘電体酸化皮膜が形成された陽極箔と陰極箔の表面に、(a) ポリアミド・ポリエーテルブロックコポリマーおよびポリエステル・ポリエーテルブロックコポリマーから選ばれる熱可塑性エラストマー、(b) 極性有機溶媒および(c) 溶質を含有するゲル状電解質を熱溶解させてゲル状電解質層を形成し、陽極箔および陰極箔にリード線を接続し、両極箔を重ね合わせて巻回することを特徴とするアルミニウム電解コンデンサの製造方法に関するものである。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明のアルミニウム電解コンデンサの原理を図1により説明する。

【0014】本発明のアルミニウム電解コンデンサは図1に示したように、化成処理を施し誘電体酸化皮膜2が形成された陽極箔1とエッチング処理を施した陰極箔3の間にゲル状電解質層4が形成されたものである。本発明のゲル状電解質層4は、十分なゲル強度を有しているため、電解紙を介在させなくても、両極間が短絡することはない。また、本発明におけるゲル状電解質は、マトリックスとなる熱可塑性エラストマーが溶質と溶媒を十分に保持するため、本発明のゲル状電解質を用いて製造したアルミニウム電解コンデンサは、静電容量、損失角の正接、漏れ電流等の電気的特性において、従来の電解紙を用いた場合と同程度あるいはそれ以上に優れた性能を有する。さらに、本発明のアルミニウム電解コンデンサの電解質はゲル状であるため、高温における蒸発が少ないため、アルミニウム電解コンデンサの特性が長期間にわたって、劣化することが少ない。

【0015】本発明のアルミニウム電解コンデンサのゲル状電解質層は、下記の(a)～(c)の3成分を必須として含有するものである。

【0016】(a) ポリアミド・ポリエーテルブロックコポリマーおよびポリエステル・ポリエーテルブロックコポリマーから選ばれる熱可塑性エラストマー

(b) 極性有機溶媒

(c) 溶質

本発明のゲル状電解質における(a)成分の熱可塑性エラストマーは、ゲルのマトリックスとなるものであり、特定の熱可塑性エラストマーを選択することにより十分な強度を有するゲルマトリックスを形成することができる。(a)成分の熱可塑性エラストマーにおけるポリア

ミド・ポリエーテルブロックコポリマーとは、ナイロン12等のハードセグメントとポリエーテルからなるソフトセグメントを有するブロック共重合体である。また、ポリエステル・ポリエーテルブロックコポリマーとは、芳香族ポリエステル等のハードセグメントとポリエーテルのソフトセグメントを有するブロック共重合体である。

【0017】(b)成分の極性有機溶媒は、電解液、熱可塑性エラストマーおよび溶質の溶媒でもある。従って、本発明における極性有機溶媒は、溶質を溶解し、熱可塑性エラストマーとゲル構造を生成するものであれば特に限定されないが、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチロラクトン、N、N-ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ニトロメタン、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 3-ジオキソランおよび2-メトキシテトラヒドロフラン等を挙げることができる。

【0018】(c)成分の溶質は、アルミニウム電解コンデンサの電解液に通常用いられるものであれば特に限定されないが、例えば、フタル酸、マレイン酸、サリチル酸、安息香酸等の3級あるいは4級アンモニウム塩等を挙げることができる。

【0019】本発明のアルミニウム電解コンデンサは、陽極箔と陰極箔の間に電解紙を介在させずに、特定のゲル状電解質層を設けることを特徴とするため、両極間の短絡を防止し、両極間の距離を短くして素子を小型化するためには、ゲル状電解質はある程度のゲル強度が必要である。そのためには、(a)、(b)および(c)の各成分の配合割合を調整する必要がある。例えば、(a)、(b)および(c)成分の合計が100wt%となるように、各成分を以下のような配合割合とすることが好ましい。

【0020】(a)成分：10～50wt%

(b)成分：45～85wt%

(c)成分：5～30wt%

陽極箔と陰極箔の表面に、ゲル状電解質層を形成する方法はいかなる方法でもよいが、例えば上記の(a)～(c)の各成分を130～200℃で加熱溶解し、得られた溶解液を陽極箔または陰極箔上に塗布、噴霧するか、または溶解液中に陽極箔または陰極箔を浸漬し、冷却することにより、陽極箔または陰極箔の表面に所定の厚さのゲル状電解質層を形成することができる。ゲル状電解質層の厚さは、5～40μmの範囲で形成すればよい。また、(a)成分の熱可塑性エラストマーをジクロロメタン、トルエン等の非極性溶媒に溶解させ、(b)および(c)成分を加えて、電極箔を浸漬し、その後非極性溶媒を蒸発させて、ゲル状電解質層を形成させてもよい。

【0021】本発明のアルミニウム電解コンデンサを製

造するには、以下のように行えばよい。

【0022】(1) エッチング処理工程

アルミニウム箔の表面積を拡大するために、アルミニウム箔を塩化物水溶液中で直流、交流、または直流、交流の交互作用により、連続して電気化学的にエッチングする。

【0023】(2) 誘電体形成処理工程

エッチング処理されたアルミニウム箔を連続してリン酸アンモニウム、ホウ酸アンモニウム等の液中で電気化学的に、定格電圧の140～200%の電圧で酸化アルミニウムの誘電体の形成を行う。

【0024】(3) ゲル状電解質層形成工程

所定の大きさに裁断された誘電体形成処理されたアルミニウム陽極箔およびエッチング処理されたアルミニウム陰極箔の表面に、上記方法によりゲル状電解質層を形成する。

【0025】(4) 巻込工程

ゲル状電解質層が形成されたアルミニウム陽極箔とアルミニウム陰極箔を重ね合わせて、円筒形に巻き込む。巻込工程において、両アルミニウム箔に端子を引き出すために、アルミニウムのリード線を接続する。なお、巻込

工程において、両極のアルミニウム箔をより完全に機械的に接触するのを防ぐために、アルミニウム陽極箔とアルミニウム陰極箔の巻き始めおよび巻き終わり、並びにリード線接続部にマニラ紙等のセパレータを配置することが好ましい。また、電極箔のリード線接続部においても、リード線が段差を形成することから、ゲル状電解質を補強する意味でマニラ紙等のセパレータを配することが好ましい。

【0026】(5) 封止工程

巻回されたアルミニウム電解コンデンサ素子の気密性を保持するために、アルミニウム外装ケースに入れ、封止剤で封止する。

【0027】以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものでない。

【0028】

【実施例】

実施例1

【0029】

【表1】

表1 ゲル状電解質の組成

成分	成分名	組成 (wt%)
(a)	ポリアミド・ポリエーテルブロックコポリマー ¹⁾	16
(b)	γ-ブチロラクトン	66
(c)	フタル酸	14
(c)	トリエチルアミン	4
合 計		100

注1): ナイロン-12のハードセグメントとポリエーテルのソフトセグメントを有するブロック共重合体

【0030】表1に示した組成の混合物を約150℃に加熱し溶解した。この溶解液中に、エッチング処理したアルミニウム箔と酸化アルミニウム皮膜を形成したアルミニウム箔を浸漬した後冷却し、両アルミニウム箔の両面に5μmのゲル状電解質層を形成した(両極箔間の距離10μm)。両極箔にアルミニウムリード線を取り付け、箔の巻始めおよび巻終わり、さらにリード線接続部にセパレータとしてマニラ紙を当て、巻回した。得られたアルミニウム電解コンデンサ素子をアルミニウム外装ケースに入れ、封止し、定格電圧50V、定格静電容量

10μF、サイズ5φ×5Lのアルミニウム電解コンデンサを製造した。得られたアルミニウム電解コンデンサの静電容量、損失角の正接、漏れ電流を測定した。50個のアルミニウム電解コンデンサを測定し、その平均値を取り、製造直後および105℃・1000時間経過後の値を測定した。結果は表4に示す

実施例2

【0031】

【表2】

表2 ゲル状電解質の組成

成分	成分名	組成 (wt%)
(a)	ポリエステル・ポリエーテルブロックコポリマー ²⁾	16
(b)	γ -ブチロラクトン	66
(c)	フタル酸	14
(c)	トリエチルアミン	4
合 計		100

注2)：芳香族ポリエステルのハードセグメントとポリエーテルのソフトセグメントを有するブロック共重合体

【0032】表2に示した組成の混合物を用いた他は、実施例1に準じて、両極箔間の距離が $10\mu\text{m}$ である定格電圧50V、定格静電容量 $10\mu\text{F}$ 、サイズ $5\phi\times 5\text{L}$ アルミニウム電解コンデンサを製造した。得られたアルミニウム電解コンデンサの特性を実施例1と同様に測

定した。測定結果を表4に示す。

【0033】比較例1

【0034】

【表3】

表3 電解液の組成

成分	成分名	組成 (wt%)
(b)	γ -ブチロラクトン	76.0
(c)	フタル酸	15.2
(c)	トリエチルアミン	8.8
合 計		100

【0035】エッチング処理したアルミニウム箔と酸化アルミニウム皮膜を形成したアルミニウム箔の間に電解紙としてマニラ紙($40\mu\text{m}$)介して重ね合わせ、アルミニウムリード線を接続して巻回した後、表3に示す電解液に浸漬し、マニラ紙に電解液を含浸した(両極箔間の距離 $40\mu\text{m}$)。電解液を含浸した素子をアルミニウム外装ケースに入れて封止し、定格電圧50V、定格静

電容量 $10\mu\text{F}$ 、サイズ $6.3\phi\times 5\text{L}$ のアルミニウム電解コンデンサを製造した。得られたアルミニウム電解コンデンサの特性を実施例1と同様に測定した。測定結果を表4に示す。

【0036】

【表4】

	初期値			105℃ 1000時間 経過後		
	cap(μF)	tan δ	LC(μA)	$\Delta\text{cap}(\%)$	tan δ	LC(μA)
実施例1	11.8	0.03	0.3	-1	0.03	0.2
実施例2	8.7	0.05	0.4	-2	0.06	0.3
比較例1	10.5	0.06	0.3	-3	0.07	0.3

【0037】表4に示した結果から明らかなように、本発明のアルミニウム電解コンデンサは、小型化されたのにも関わらず、従来の電解紙を用いたアルミニウム電解コンデンサと製造時における特性はほぼ同じである。また、105℃、1000時間経過後においても、本発明のアルミニウム電解コンデンサは、従来の電解紙を用いたアルミニウム電解コンデンサと比較して、長期間の高温における性能の劣化が少ないことが分かる。

【0038】

【発明の効果】本発明のアルミニウム電解コンデンサは、セパレータとしての電解紙を用いないため、両極箔間の距離を短くすることができるため、アルミニウム電解コンデンサ素子を小型化することができる。

【0039】また、本発明のアルミニウム電解コンデンサは、電解液がゲル状であるため、電解液が蒸散したり凍結することがないため、高温時あるいは低温時における性能の劣化が少ない。

【0040】さらに、本発明によるアルミニウム電解コ

ンデンサの製造方法によれば、電極箔の表面に、ゲル状の電解質層を一定の厚みで均一に付着させることができるとともに、電極箔にゲル状電解質を導入する際には、ゲル状電解質を熱溶融しているため、エッチングした電極箔表面のいわゆるエッチングピット内にも十分に電解質層を密着させることができる。そのため、所望の静電容量等の電気的特性を得ることが容易になる。

【0041】また、本発明によるゲル状電解質層は可撓性に富むため、ゲル状電解質層を形成した電極箔であっても、一定の間隔に保持したまま巻回することが容易で

あり、従来の電解紙を用いた電解コンデンサの製造方法と比較して工程が簡便になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のアルミニウム電解コンデンサの原理図。

【符号の説明】

- 1 陽極箔
- 2 誘電体酸化皮膜
- 3 陰極箔
- 4 ゲル状電解質

【図1】

